

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 383 118
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90102140.2

(51) Int. Cl.⁵: C08G 63/676, C08F 283/01

(22) Anmeldetag: 03.02.90

(30) Priorität: 16.02.89 DE 3904695

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.90 Patentblatt 90/34(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Meixner, Jürgen, Dr.
Josef-Brocker-Dyk 56
D-4150 Krefeld(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschliesslich Flächengebilden.

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschließlich Flächengebilden durch Aushärtung von (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern in Anwesenheit von Luftsauerstoff bei Temperaturen von oberhalb 80° C, wobei als (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Polyester solche aus

A) 0,4 bis 1,0 Mol einer ungesättigten Dicarbonsäurekomponente,

B) 0 bis 0,6 Mol einer anderen Dicarbonsäurekomponente,

C) 0,3 bis 2,0 Mol einer Etheralkoholkomponente,

D) 0 bis 1,7 Mol einer anderen von C) verschiedenen Alkoholkomponente und

E) 0,5 bis 6,0 Mol einer ungesättigten Monocarbonsäurekomponente verwendet werden.

EP 0 383 118 A2

Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschließlich Flächengebilden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen durch thermische Aushärtung von ausgewählten, (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern.

(Meth)Acryloylgruppen tragende Polyester sind bekannt. Solche sogenannten Polyesteracrylate, die, wie beispielsweise in der DE-OS 28 38 691, 22 61 612, 33 16 593, 19 17 788, 20 33 769, 20 53 683 und 24 23 354 beschrieben, als Umsetzungsprodukte von (Meth)Acrylsäure mit Diolen, Polyolen und Dicarbonsäuren erhalten werden, vernetzen im allgemeinen mit Hilfe von Elektronen- oder UV-Strahlen. Hierzu sind spezielle Apparaturen notwendig. Bei der UV-Härtung werden nur solche Bereiche ausgehärtet, die im Strahlungsreich der UV-Lampen liegen.

Eine Härtung mittels Radikalbildnern wie Peroxiden, die durch Hitze und/oder Beschleunigern gespalten werden, wird normalerweise nur unter Luftausschluß durchgeführt, da sonst keine klebfreien und/oder kratz- und lösemittelfesten Kunststoffe, insbesondere Oberflächen erhalten werden können.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein neues Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschließlich Flächengebilden aus (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Aushärtung der ungesättigten Polyester in Anwesenheit von Luftsauerstoff thermisch, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Sikkativen und von (Hydro)peroxiden möglich ist.

Diese Aufgabe konnte durch die Bereitstellung des nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen spezielle (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Polyester zum Einsatz, die überraschenderweise auch in Anwesenheit von Luftsauerstoff thermisch aushärtbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschließlich Flächengebilden durch Aushärtung von (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern oder deren Gemischen mit anderen (Meth)acryloylgruppen aufweisenden Kunststoffvorläufern, die, gegebenenfalls in Abmischung mit inerten Hilfs- und Zusatzmitteln und/oder mit copolymerisierbaren Monomeren und/oder gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln gelöst oder gegebenenfalls in Wasser emulgiert, formgebend verarbeitet worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man als (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Polyester solche verwendet, die aus

A) 0,4 bis 1,0 Mol einer ungesättigten Dicarbonsäurekomponente, bestehend aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Norbornendicarbonsäure und/oder Norbornendicarbonsäureanhydrid,

B) 0 bis 0,6 Mol einer anderen Dicarbonsäurekomponente, bestehend aus mindestens einer aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichtsbereichs 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,

C) 0,3 bis 2,0 Mol mindestens einer Etheralkohol-Komponente, bestehend aus mindestens einem ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen, mindestens eine Ethylenoxideinheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ als Teil einer Etherstruktur aufweisenden Etheralkohol des Molekulargewichtsbereichs 92 bis 1000,

D) 0 bis 1,7 Mol einer anderen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen Alkohol des Molekulargewichts 46 bis 500, der keine Ethylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur aufweist, und

E) 0,5 bis 6,0 Mol einer ungesättigten Monocarbonsäurekomponente, bestehend aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure hergestellt worden sind, mit der Maßgabe, daß die Summe der Mole der Komponenten A) und B) 1,0 beträgt, die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponenten C) und D) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponenten A), B) und E) entspricht, der Gehalt der Polyester an olefinischen Doppelbindungen (berechnet als $=\text{C}=\text{C}=$, Molekulargewicht = 24) bei 5 bis 17 Gew.-% und die Säurezahl des Polyesters bei 0 bis 50 liegt und die Aushärtung des Polyesters in Anwesenheit von Luftsauerstoff bei Temperaturen von oberhalb 80°C durchführt.

Bei der Herstellung der Polyester kommen vorzugsweise

0,5 bis 1,0 Mol der Komponente A),

0 bis 0,5 Mol der Komponente B),

0,5 bis 2,0 Mol der Komponente C),

0 bis 1,6 Mol der Komponente D) und

1,0 bis 4,0 Mol der Komponente E) zum Einsatz, wobei der Gehalt an olefinischen Doppelbindungen (berechnet als $=\text{C}=\text{C}=$, Molekulargewicht = 24) der Polyester vorzugsweise 6,5 bis 15 Gew.-% und die Säurezahl der Polyester vorzugsweise 0 bis 40 beträgt. Die gemachten Angaben bezüglich der Säurezahl beziehen sich auf mg KOH/g Substanz.

Bei der Komponente A) handelt es sich vorzugsweise um Maleinsäureanhydrid oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid.

Bei der Komponente B) handelt es sich beispielsweise um Säure wie Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Adipinsäure bzw. um Phthalsäureanhydrid bzw. Hexahydrophthalsäureanhydrid.

Bei der Komponente C) handelt es sich um ein-, zwei-, drei- oder vierwertige, Ethergruppen aufweisende Alkohole des bevorzugten Molekulargewichts 106 bis 800, die mindestens eine Ethylenoxideinheit $-CH_2-CH_2-O-$ als Teil einer Etherstruktur aufweisen. Derartige Etheralkohole werden durch Ethoxylierung von geeigneten Startermolekülen in an sich bekannter Weise erhalten. Geeignete Startermoleküle sind insbesondere die den Etheralkoholen entsprechenden Ethergruppen-freien ein- oder mehrwertigen Alkohole. Die als Komponente C) zum Einsatz gelangenden Etheralkohole weisen im allgemeinen einen Ethoxylierungsgrad von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 8 auf, wobei der Ethoxylierungsgrad die Anzahl der Mole Ethylenoxid angibt, die an 1 Mol eines als Startermolekül verwendeten Alkohols im Durchschnitt angelagert worden sind. Besonders bevorzugt werden ethoxylierte Diole oder Triole mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 6 und einem Molekulargewicht von 106 bis 398 als Komponente C) eingesetzt.

Bei der Komponente D) handelt es sich um beliebige ein- oder mehrwertige, vorzugsweise zwei- bis vierwertige Alkohole, die keine Ethylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur aufweisen. Das Molekulargewicht dieser Alkohole liegt vorzugsweise bei 46 bis 500. In Betracht kommen beispielsweise n-Hexanol, Isooctanol, Benzyl alkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Propandiol-1,3, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole oder Dimethylolcyclohexane, Trimethylolpropan, propoxyliertes Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit.

Zur Herstellung der (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester erhitzt man entweder alle Bestandteile A bis E gemeinsam in einem inerten Lösungsmittel unter den Bedingungen einer azeotropen Veresterungsreaktion solange bis sich kein Wasser mehr abscheidet, oder man stellt zuerst einen OH-haltigen Polyester aus den Komponenten A bis D her und läßt anschließend diesen Polyester mit (Meth)Acrylsäure unter azeotropen Veresterungsbedingungen in einem inerten Lösungsmittel reagieren bis sich kein Wasser mehr abscheidet, oder man stellt zuerst einen COOH-Gruppen-haltigen Polyester aus der Komponente A und B und einen Teil der Komponenten C und/oder D her und läßt anschließend die restlichen Komponenten mit dem Polyester unter azeotropen Veresterungsbedingungen in einem inerten Lösungsmittel reagieren bis sich kein Wasser mehr abscheidet.

In allen Fällen wird nach der Reaktion das Lösungsmittel destillativ entfernt. Gegebenenfalls kann eine Nachbehandlung des Endprodukts zur Erzielung einer geringeren Säurezahl durchgeführt werden, wie z.B. die Reaktion mit Carbodiimiden nach DE-OS 35 14 402 bzw. mit Epoxiden nach DE-OS 33 16 593.

Die zur Herstellung der Polyester(meth)acrylate angewandten azeotropen Veresterungsbedingungen sind die klassischen Bedingungen, d.h. man verwendet einen Veresterungskatalysator, beispielsweise Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure und erhitzt die Reaktionsteilnehmer in Anwesenheit eines oder mehrerer Inhibitoren, wie Hydrochinonmonomethylether, sowie Luftsauerstoff (gegen vorzeitige Polymerisation) in einem inerten Lösungsmittel wie Cyclohexan, Isooktan oder Toluol und entfernt das entstehende Reaktionswasser aus dem System. Im allgemeinen erfolgt die Herstellung der Polyester innerhalb des Temperaturbereichs von 70 bis 130 °C.

Bei den so erhaltenen (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern handelt es sich im allgemeinen um flüssige Produkte, die bei 23 °C eine Viskosität von ca. 1 bis 100 Pa.s aufweisen.

Die Überführung der ungesättigten Polyester, die Kunststoffvorläufer darstellen, in ausgehärtete Kunststoffe erfolgt im allgemeinen nach vorangegangener Formgebung.

Der Begriff "Kunststoffe" soll sowohl beliebige dreidimensionale, ausgehärtete Formkörper als auch ausgehärtete Kitten oder Spachtelmassen oder Flächengebilde, insbesondere ausgehärtete Lacküberzüge umfassen. Dementsprechend soll der Begriff "Formgebung" u.a. auch die Herstellung von Flächengebilden, beispielsweise von Lacküberzügen oder auch die Verarbeitung von Kitten oder Spachtelmassen umfassen.

Je nach angestrebtem Verwendungszweck und in Abhängigkeit von der Viskosität können die (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester vor der Formgebung mit inerten Hilfs- und Zusatzmitteln der unterschiedlichsten Art abgemischt werden. Hierzu gehören Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Thixotropiermittel, Glättmittel, Mattierungsmittel und Verlaufmittel, die in üblichen Mengen eingesetzt werden können. Insbesondere zur Herstellung von Lacküberzügen können die (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester auch in an sich bekannten Lacklösungsmitteln gelöst, mit copolymerisierbaren Monomeren abgemischt oder in Wasser emulgiert zum Einsatz gelangen.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Butylacetat, Cyclohexan, Aceton, Toluol oder Gemische derartiger Lösungsmittel.

Beispiele für geeignete copolymerisierbare Monomere sind organische Verbindungen, die mindestens

eine copolymerisierbare olefinische Doppelbindung pro Molekül und bei 23 °C eine Viskosität von maximal 500 mPa.s aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise Styrol, 1,6-Hexandiolacrylat, Trimethylolpropantri-acrylat oder N-Vinylpyrrolidon.

Die inerten Lösungsmittel und auch die copolymerisierbaren Monomeren können in Mengen von jeweils 5 bis zu 100 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester eingesetzt werden.

Es ist auch möglich, gleichzeitig sowohl inerte Lösungsmittel der beispielhaft genannten Art als auch copolymerisierbare Monomere der beispielhaft genannten Art einzusetzen.

Es ist ebenfalls möglich, vor der Aushärtung die (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester mit 10 anderen (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Kunststoffvorläufern, insbesondere Urethan(meth)acrylaten abzumischen. Diese, gegebenenfalls einzusetzenden Kunststoffvorläufer weisen bei 23 °C im allgemeinen eine über 10 000 mPa.s liegende Viskosität auf. Diese Zusätze können in Mengen von bis zu 200 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester verwendet werden.

15 Falls die (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester aus wäßriger Emulsion verarbeitet werden sollen, kann die Herstellung entsprechender wäßriger Emulsionen beispielsweise mit Hilfe externer Emulgatoren und gegebenenfalls üblicher in der Emulsionstechnik angewandter Hilfsmittel erfolgen.

Hierfür geeignete Emulgatoren sind bekannt und z.B. in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 10, 4. Auflage, Kap. Emulsionen, S. 449 ff. beschrieben.

20 Bevorzugte Emulgatoren sind copolymerisierbare (Meth)Acryloylgruppen enthaltende Polyesteremulgatoren, wie sie in der DE-OS 32 41 264 beschrieben sind.

Die wäßrigen Emulsionen enthalten im allgemeinen 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% der erfindungswesentlichen (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester. Die Herstellung der Emulsionen kann durch Einrühren von Wasser in das Gemisch aus erfindungsgemäßem Polyester(meth)acrylat und 25 Emulgator z.B. durch einfaches Rühren oder mittels Dissolver erfolgen.

Zur Ausbildung einer feinteiligen Emulsion, d.h. zur besseren Einbringung der Schwerkraft ist portionsweiser Wasserzusatz bei Temperaturen unter 30 °C vorteilhaft. Bei optimaler Scherung werden Öl-in-Wasser-Emulsionen gebildet.

Bei allen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Aushärtung, gegebenenfalls nach 30 Verdunsten von flüchtigen Hilfsmitteln wie inerte Lösungsmittel oder Wasser, durch eine thermische Behandlung bei über 80 °C. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Aushärtung durch Zusatz von Polymerisationsinitiatoren und von Sikkativen der an sich bekannten Art unterstützt. Im Falle der Gegenwart derartiger Hilfsmittel sind im allgemeinen Aushärtungstemperaturen von 80 bis 160, vorzugsweise 90 bis 150 °C ausreichend.

35 Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind insbesondere (Hydro)Peroxide der an sich bekannten Art wie tert.-Butylperbenzoat, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis-(4-tert.butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Di-methylhexan-2,5-hydroperoxid und Diisopropyl-benzolmonohydroperoxid. Vorzugsweise werden diese (Hydro)Peroxide in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der 40 (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester, eingesetzt.

Die neben den beispielhaft genannten Polymerisationsinitiatoren zur Anwendung gelangenden Sikkative sind ebenfalls solche der an sich bekannten Art wie beispielsweise Kobalt-, Blei- und Mangansalze von Säuren wie Leinölfettsäuren, Tallölfettsäure, Sojaölfettsäuren, von Harzsäuren wie Abietinsäure und Naphthensäure oder von Essigsäure und Isocansäure. Sie werden in Form von organischen Lösungen in 45 solchen Mengen eingesetzt, daß der Metallgehalt, bezogen auf das Gewicht der (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyester 0,001 bis 0,1 Gew.-% ausmacht.

Im Falle eines Verzichts auf die Mitverwendung von Polymerisationsinitiatoren und Sikkativen liegt die Temperatur der erfindungsgemäßen Aushärtung im allgemeinen bei mindestens 150 °C, vorzugsweise bei 150 bis 190 °C. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, einerseits Polymerisationsinitiatoren und 50 Sikkative der beispielhaft genannten Art einzusetzen und andererseits dennoch die zuletzt genannten hohen Temperaturen zur Anwendung zu bringen, um eine beschleunigte Aushärtung zu erreichen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

55 Beispiele

In den nachfolgend tabellarisch zusammengefaßten, erfindungsgemäßen Herstellungsbeispielen 1 bis 5 sowie Vergleichsbeispiele 6 und 7 werden jeweils zunächst in der ersten Stufe die Ausgangskomponenten

A), B) und D) unter Stickstoff während 6 Stunden auf 150 bis 185 °C in Abwesenheit von sonstigen Zusatzstoffen erhitzt.

Die Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgte jeweils in 60 %iger Lösung in Cyclohexan in Gegenwart von 1,5 % p-Toluolsulfonsäure als Katalysator und von 0,3 % p-Methoxyphenol als Inhibitor, stets bezogen auf die Summe der Komponenten A) bis E). Nach Zugabe der Komponenten C) und E) sowie Katalysatoren und Inhibitoren und Cyclohexan wird das Gemisch unter Durchleiten von Luft weiter bei 80 bis 100 °C so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird bei 50 bis 90 °C das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert.

Tabelle 1

Ausgangsmaterialien (Mengenangaben in Mol)	erfindungsgemäße Beispiele					Vergleichsbeispiele	
	1	2	3	4	5	6	7
A) Maleinsäureanhydrid	1,0	0,5		1,0	1,0	1,0	
B) Tetrahydrophthalsäureanhydrid		0,5	1,0				0,4
C) Phthalsäureanhydrid							0,6
D) Adipinsäure							1,0
E) ethoxyliertes Trimethylolpropan (Ethoxylierungsgrad: 4)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7		
propoxyliertes Trimethylpropan (Propoxylierungsgrad: 3)						1,0	
D) Propandiol-1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5
E) Acrylsäure	1,8	1,8	1,8		1,3	1,8	1,8
Methacrylsäure				1,8			
Eigenschaften des Polyesters							
Säurezahl (mg KOH/g Substanz)	16	33	28	36	16	27	39
Viskosität (mPa.s, 23 °C)	7200	6000	16400	3600	12600	8100	2700
(Meth)Acryloyl-Doppelbindungsgehalt (gerechnet als MG 24)	8,2	7,8	7,5	7,8	7,4	8,3	7,7

Verwendungsbeispiele 1 bis 5 (erfindungsgemäß) und 6 und 7 (Vergleichsbeispiele)

Die Produkte der vorstehenden Beispiele 1 bis 7 werden mit 1,5 % tert.-Butylperbenzoat und 1 % Kobaltoctoat (2,2 % Metallgehalt) versetzt. Nach Auftragen der Lackfilme auf Glasplatten werden sie 30 Minuten bei 130 °C erhitzt. Die resultierenden, getrockneten Lackschichten weisen eine Dicke von ca. 100 µm auf.

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Filmeigenschaften aufgeführt.

Tabelle 2

	Verwendungsbeispiele					Vergleichsbeispiele	
	1	2	3	4	5	6	7
Pendelhärte (sec) ^{a)}	120	77	45	92	160	nicht meßbar, da Oberfläche klebrig	nicht meßbar, da Oberfläche klebrig
Lösungsmittelfestigkeit ^{b)}	gut	gut	gut	gut	gut	-	-

a) Die Pendelhärten werden nach König (DIN 53 157) bestimmt

b) Zur Bestimmung der Lösemittelfestigkeit wird ein mit Lösemittel getränkter Wattebausch 1 Minute lang auf den Lackfilm gelegt. Danach wird durch Ankratzen mit dem Fingernagel die Filmveränderung beurteilt. Als Lösemittel wird Toluol, Methoxypropylacetat, Ethylacetat und Aceton verwendet.

Außer bei Vergleichsbeispiel 6 und 7 sind die Oberflächen der Lackfilme gar nicht oder nur schwer ankratzbar.

Während mit den erfindungsgemäßen Produkten der Beispiele 1 bis 5 sowohl harte als auch lösemittelfeste Beschichtungen entstehen, zeigen die Produkte der Vergleichsbeispiele 6 und 7 keine ausreichende Eigenschaften.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen einschließlich Flächegebilden durch Aushärtung von (Meth)Acryloylgruppen aufweisenden Polyestern oder deren Gemischen mit anderen (Meth)acryloylgruppen aufweisenden Kunststoffvorläufern, die, gegebenenfalls in Abmischung mit inerten Hilfs- und Zusatzmitteln und/oder mit copolymerisierbaren Monomeren und/oder gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln gelöst oder gegebenenfalls in Wasser emulgiert, formgebend verarbeitet worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

als (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Polyester solche verwendet, die aus

A) 0,4 bis 1,0 Mol einer ungesättigten Dicarbonsäurekomponente, bestehend aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Norbornendicarbonsäure und/oder Norbornendicarbonsäureanhydrid,

B) 0 bis 0,6 Mol einer anderen Dicarbonsäurekomponente, bestehend aus mindestens einer aromatischen oder gesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäure des Molekulargewichtsbereichs 100 bis 202 und/oder mindestens einem Anhydrid einer derartigen Dicarbonsäure,

C) 0,3 bis 2,0 Mol mindestens einer Etheralkohol-Komponente, bestehend aus mindestens einem ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen, mindestens eine Ethylenoxidentheit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ als Teil einer Etherstruktur aufweisenden Etheralkohol des Molekulargewichtsbereichs 92 bis 1000,

D) 0 bis 1,7 Mol einer anderen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen Alkohol des Molekulargewichts 46 bis 500, der keine Ethylenoxidentheiten als Teil einer Etherstruktur aufweist, und

E) 0,5 bis 6,0 Mol einer ungesättigten Monocarbonsäurekomponente, bestehend aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

hergestellt worden sind, mit der Maßgabe, daß die Summe der Mole der Komponenten A) und B) 1,0 beträgt, die Summe der Hydroxyläquivalente der Komponenten C) und D) mindestens der Summe der Carboxyläquivalente der Komponenten A), B) und E) entspricht, der Gehalt der Polyester an olefinischen Doppelbindungen (berechnet als $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, Molekulargewicht = 24) bei 5 bis 17 Gew.-% und die Säurezahl des Polyesters bei 0 bis 50 liegt und die Aushärtung des Polyesters in Anwesenheit von Luftsauerstoff bei Temperaturen von oberhalb 80 °C durchführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aushärtung des Polyesters in Gegenwart von (Hydro)peroxiden und von Sikkativen durchführt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aushärtung des Polyesters in Abwesenheit von (Hydro)peroxiden und von Sikkativen bei Temperaturen von oberhalb 150 °C durchführt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyester solche

verwendet, die durch Umsetzung von
0,5 bis 1,0 Mol einer Komponente A),
0 bis 0,5 Mol einer Komponente B),
0,5 bis 2,0 Mol einer Komponente C),
5 0 bis 1,6 Mol einer Komponente D) und
1,0 bis 4,0 Mol einer Komponente E) hergestellt worden sind, und die 6,5 bis 15,0 Gew.-% an olefinischen
Doppelbindungen (Molekulargewicht = 24) und eine Säurezahl von 0 bis 40 aufweisen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55